

#5



35.C13851

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:	)	
HIROYUKI OGINO, ET AL.	)	Examiner: Not Assigned
Application No.: 09/401,659	)	Group Art Unit: 2853
Filed: September 23, 1999	)	
For: RECORDING MEDIUM	)	December 8, 1999

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicants hereby claim priority under the International Convention and all rights to which they are entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese Priority Application:

JAPAN

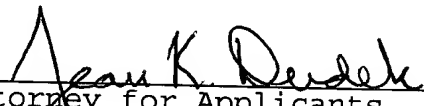
10-271637

September 25, 1998

A certified copy of the priority document is enclosed.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

  
Attorney for Applicants  
Registration No. 30,938

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200

JKD\lmj

09/401, 659

Hiroyuki Ogino, et al.

September 23, 1999

CFO 13851

us/  
led



日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1998年 9月25日

出願番号  
Application Number:

平成10年特許願第271637号

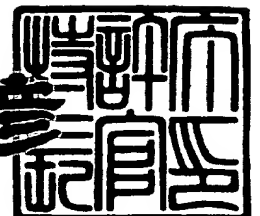
出願人  
Applicant(s):

キヤノン株式会社

1999年10月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3070887

【書類名】 特許願

【整理番号】 3837011

【提出日】 平成10年 9月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08J 3/00

【発明の名称】 超配向性アルミナ水和物を含有する被記録媒体および超配向性アルミナ水和物を用いた被記録媒体の製造方法、印字物

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 荻野 博幸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 芳野 斉

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100070219

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 忠

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100100893

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015129

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 超配向性アルミナ水和物を含有する被記録媒体および超配向性アルミナ水和物を用いた被記録媒体の製造方法、印字物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に、ベーマイト構造を有するアルミナ水和物とバインダーを含む多孔質インク受容層を有する被記録媒体において、該多孔質インク受容層の平行度が 30～1000であることを特徴とする被記録媒体。

【請求項 2】 前記インク受容層の細孔半径分布の最大ピークが 5.0～10.0 nm の範囲で、細孔容積が 0.35～1.0 cm<sup>3</sup>/g の範囲である請求項 1 の被記録媒体。

【請求項 3】 前記多孔質インク受容層の上に多孔質シリカ層を更に有する請求項 1 または 2 に記載の被記録媒体。

【請求項 4】 前記インク受容層中のベーマイト構造のアルミナ水和物が、平均粒子厚みが 2.0～6.0 nm で (020) 面方向の結晶子径が 5.0～8.0 nm である請求項 1～3 のいずれかに記載の被記録媒体。

【請求項 5】 平均粒子厚みが 2.0～6.0 nm で (020) 面方向の結晶子径が 5.0～8.0 nm である擬ベーマイト構造を有するアルミナ水和物を含有することを特徴とする擬ベーマイトスラリー。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の擬ベーマイトスラリーを乾燥粉体にするこ  
となく、少なくともバインダーと混合して基材上に塗布、乾燥してインク受容層  
を形成することを特徴とする被記録媒体の製造方法。

【請求項 7】 インクの小滴を微細孔から吐出させ、被記録媒体に付与して  
印字を行なう画像形成方法において、被記録媒体として請求項 1 乃至 5 に記載の  
被記録媒体を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 8】 インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させる請  
求項 6 に記載の画像形成方法。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 5 に記載された被記録媒体に画像が形成されて  
なる印字物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はインクを用いた記録に好適な被記録媒体及びその製造法に関し、とりわけ画像濃度が高く、色調が鮮明で、しかもインク吸収能力に優れたインクジェット用被記録媒体、その製造方法及びそれを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの被記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行なうものであるが、高速低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、現像・定着が不要などの特徴があり、各種画像の記録装置として情報機器をはじめ各種の用途において急速に普及している。さらに多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印画と比較して遜色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少ない場合には通常の多色印刷や印画によるよりも安価であることからフルカラー画像記録の分野にまで広く応用されつつある。

【0003】

インクジェット記録方式において、記録の高速化、高精細化、フルカラー化などの記録特性の向上に伴って記録装置、記録方法の改良が行われてきたが、被記録媒体に対しても高度な特性が要求されるようになってきた。かかる問題点を解決するために、従来から多種多様の被記録媒体の形態が提案されてきた。たとえば特開昭55-5830号公報には支持体表面にインク吸収性の塗工層を設けたインクジェット記録用紙が開示され、特開昭55-51583号公報には被覆層中の顔料として非晶質シリカを用いた例が開示されている。

【0004】

また、米国特許明細書第4879166号、同5104730号、特開平2-276670号公報、同5-32413号公報、同5-32414号公報では、擬ベーマイト構造のアルミナ水和物を用いたインク受容層を有する記録シートが提案されている。

## 【0005】

さらに特開平 2-276670 号公報では固形分濃度 7 重量%のアルミナゾルを純水で 100 倍に希釈して親水化したコロジオン膜に滴下、乾燥した場合、一定方向に配向した毛状束のアルミナ水和物集合体を形成するアルミナゾルが開示されている。特開平 7-76162 号公報にはペーマイト結晶の b 軸がシート面に対して垂直に配向していることが好ましいことが記載されている。特開平 9-30115 号公報には特定細孔構造で配向度が 0.5 以下の記録媒体が記載されている。特開平 8-132731 号公報には平行度が 1.5 以上の記録媒体が記載されている。しかしながら、従来の被記録媒体には以下の問題点が発生している。

## 【0006】

1. 前記擬ペーマイトを用いた従来の被記録媒体ではインク受容層にヘイズが発生し易いという問題点があった。その対策としては特開平 2-276670 号公報に記載されているように特定の細孔構造に制御するか、特開平 9-30115 号公報に記載されているように細孔構造とペーマイト結晶を配向することが行われている。しかしながら被記録媒体の大きな半径の細孔を少なくすることはインク吸収を損なう場合があり、ペーマイト結晶を面内に均一に配向させることは製造条件が難しくなるという問題点があった。

## 【0007】

2. 特開平 7-76162 号公報には擬ペーマイト層の上にシリカ層を積層した被記録媒体が記載されている。シリカ層を設けることによって傷つきを防止する思想である。この方法では傷付きは低減するものの、打痕は防止できないという問題がある。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の問題点を解決する目的でなされたものであり、インクを選択幅が広く、印字部の光学濃度が高く、透明性が良好で、クラック、粉落ちやカールの少ない被記録媒体、その製造方法及びこれを用いた画像形成方法を提供することにある。



【0009】

【課題を解決するための手段】

上記の目的は、以下の本発明によって達成される。すなわち本発明は、ペーマイト構造を有するアルミナ水和物を含む被記録媒体で、平行度が30～1000であることを特徴とする被記録媒体である。

【0010】

また、本発明は、基材上に、ペーマイト構造を有するアルミナ水和物とバインダーを含む多孔質インク受容層を有する被記録媒体において、該多孔質インク受容層の平行度が30～1000であることを特徴とする被記録媒体である。

【0011】

また本発明は、基材上にペーマイト構造を有するアルミナ水和物とバインダーからなり平行度が30～1000である多孔質インク受容層を形成し、その上に多孔質シリカ層を形成したことを特徴とする被記録媒体である。

【0012】

更に本発明は平均粒子厚みが2.0～6.0nmで(020)面方向の結晶子径が5.0～8.0nmである擬ペーマイトを有するアルミナ水和物を含有することを特徴とする擬ペーマイトスラリーである。この擬ペーマイトスラリーを乾燥粉体になすことなくバインダーと混合して基材上に塗布、乾燥してインク受容層を形成することを特徴とする被記録媒体の製造方法である。

【0013】

本発明は、インクの小滴を微細孔から吐出させ、被記録媒体に付与して印字を行なう画像形成方法において、被記録媒体として上記記載の被記録媒体を用いることを特徴とする画像形成方法であり、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させることを含む。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の被記録媒体を用いることで、インク溶媒の吸収性と色材の吸着性の両方を満足し、インク及び色材の選択幅が広く、ドット径の揃った、クラックの少ない、耐水性に優れた被記録媒体を得ることができる。

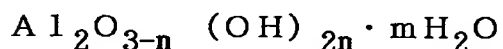
## 【0015】

アルミナ水和物は正電荷を持っているためインク中の染料の定着が良く、発色性に優れた画像が得られ、黒色インクの茶変、耐光性などの問題点を生じないため、インク受容層に用いる材料としては好ましい。被記録媒体に用いるアルミナ水和物としては、X線回折法でペーマイト構造を示すアルミナ水和物が、色材の吸着性とインク吸収性及び透明性が良いので最も好ましい。

アルミナ水和物は下記の一般式により定義される。

## 【0016】

## 【化1】



式中、 $n$ は0～3の整数の一つを表し、 $m$ は0ないし10、好ましくは0ないし5の値を示す。 $mH_2O$ の表現は、多くの場合に結晶格子の形成に参与しない脱離可能な水相を表すものであり、そのために、 $m$ はまた整数でない値をとることもできる。

## 【0017】

一般にペーマイト構造を示すアルミナ水和物の結晶は、その(020)面が巨大平面を形成する層状化合物であり、X線回折図形に特有の回折ピークを示す。ペーマイト構造としては、完全ペーマイトの他に擬ペーマイトと称する、過剰な水を(020)面の層間に含んだ構造を取ることにもできる。この擬ペーマイトのX線回折図形は完全ペーマイトよりもブロードな回折ピークを示す。完全ペーマイトと擬ペーマイトは明確に区別できるものではないので、本発明では特に断らない限り、両者を含めてペーマイト構造を示すアルミナ水和物という（以下、アルミナ水和物という）。

## 【0018】

本発明者らは非晶質構造またはペーマイト構造を持つアルミナ水和物を用いた被記録媒体を提案した。本願はその改良であり、ペーマイト構造のアルミナ水和物の配向性を極めて高めた超配向性アルミナ水和物を用いた被記録媒体である。この超配向性アルミナ水和物は配向度、平行度の測定を行うと従来のアルミナ水和物とは桁違いの配向性を示す。従来のアルミナ水和物とはこの超配向性アルミ

ナ水和物はバインダーを加えてインク受容層を形成した場合に白紙カール、印字後カール、透明性、打痕の付きにくさが従来のものよりもはるかに良好になることを見出して本発明に至った。また超配向性アルミナ水和物は液晶材料のように自己配向性を持っていることによりバインダーなしの単独でも膜にすることができる。本発明者はこの性質を利用して超配向性アルミナ水和物とバインダーを含む混合分散液を塗工した時にゼラチン材料のようにセットさせて生産性を大幅に改善することが出来ること、塗工して形成されたインク受容層表面の欠陥が少なくなることも見出した。本願発明の被記録媒体はこの超配向性アルミナ水和物を基材上に塗工してインク受容層を形成した被記録媒体、超配向性アルミナ水和物を含む塗工液を基材上に明確な層を形成しないほどの厚みで塗工した被記録媒体、さらに超配向性アルミナ水和物を繊維状物質に内添して抄紙した被記録媒体のすべてを含んでいる。またカラーフィルターの形成、捺染の前処理として布などの表面塗工または改質剤をも含んでいる。

【0019】

本発明で用いる超配向性アルミナ水和物の製造方法としては、特に限定されるものではないが、ペーナイト構造を持つアルミナ水和物を製造できる方法であれば、例えば、アルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミン酸ナトリウムの加水分解などの方法で製造することができる。

【0020】

超配向性アルミナ水和物に添加する酸としては、有機酸及び無機酸の中から1種類以上を自由に選択して用いることができるが、硝酸が加水分解の反応効率及び得られたアルミナ水和物の形状制御の容易性、分散性の点で好ましい。

【0021】

超配向性アルミナ水和物は、アルミナ水和物製造時の加水分解や解膠の条件（装置、温度、時間、添加剤の種類と量、溶液のpH）、水熱合成の条件（装置や温度、圧力、回数、反応時間、溶媒の種類、溶液のpH）を制御することによって作るできる。

【0022】

アルミナ水和物の形状は、アルミナ水和物を水、アルコールなどに分散させて

コロジオン膜上に滴下して測定用試料を作製し、透過型電子顕微鏡で観察して求めることができる。アルミナ水和物の中で擬ベーマイトには、前記文献（Rock J.、et al、Applied Catalysis、74巻、29～36頁、1991年）に記載されたように、繊維状とそれ以外の形状が有ることが一般に知られている。本発明においては繊維状または平板形状のいずれの形状のアルミナ水和物でも用いることができる。アルミナ水和物の形状（粒子形、粒子径、アスペクト比）は、アルミナ水和物をイオン交換水に分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作り、この試料を透過型電子顕微鏡で観察することによって測定することができる。

【0023】

本発明者の知見によれば、平板状の形状の方が毛状束（繊維状）よりも水への分散性が良く、インク受容層を形成した場合にアルミナ水和物粒子の配向がランダムになるために細孔容積が大きく、かつ細孔径分布が幅広くなるのでより好ましい。ここで毛状束形状とは針状の形状のアルミナ水和物が側面同志を接して髪の毛の束のように集まった状態を言う。

【0024】

本発明における最も好ましいアルミナ水和物の形状は、平板状では平均粒子厚みが2.0～6.0nmの範囲で、平均粒子直径が1～50nmの範囲が好ましく、毛状束では平均粒子直径が2.0～6.0nmの範囲で、平均粒子長さが1～50nmの範囲が好ましい。平均粒子厚さまたは平均粒子直径が上記範囲であればアルミナ水和物の自己造膜性や配向性を良くすることができるので塗工欠陥や白紙カール、印字後カールが発生しなくなる。さらに好ましい範囲は2.0～5.0nmの範囲であり、粒子間に隙間が形成されるためインク吸収を良くすることができる。最も好ましい範囲は、細孔半径分布の幅広い多孔質構造を容易に形成することができる。3.0～5.0nmの範囲であり、透明性が良くなって印字部の色彩感が良くなる。

【0025】

アルミナ水和物の結晶構造は、一般的なX線回折法によって測定することができる。アルミナ水和物、これを含むインク受容層を形成した被記録媒体、または

アルミナ水和物を内添した被記録媒体を測定セルに取り付けて回折角度  $2\theta$  が  $14 \sim 15^\circ$  に現れるピークを測定して、シェラーの式（式1）より（020）結晶子径（以下、結晶子径）を求めることができる。

【0026】

【数1】

$$E = 0.9\lambda / B \cos \theta \quad \text{【式1】}$$

（ここで、 $\lambda$  はX線の波長、 $2\theta$  はピーク回折角度、 $B$  はピークの半値幅である。）

本発明における結晶子径は  $5.0 \sim 8.0 \text{ nm}$  の範囲が好ましい。この範囲内であればアルミナ水和物の自己造膜性を損なうことなく透明性を良くすることができる。

【0027】

結晶子径は前記平均粒子厚さまたは平均粒子直径よりも大きいことが好ましく、にじみやはじきの発生を防止することができる。さらに好ましくは結晶子径と平均粒子厚さまたは平均粒子直径の差が  $1 \text{ nm}$  以上である。この範囲では被記録媒体を折り曲げた時に粉落ちや割れが発生しにくくなる。最も好ましい範囲は結晶子径と平均粒子厚さまたは平均粒子直径の差が  $2 \text{ nm}$  以上である。この範囲では印字画像にビーディングや白もやの発生を防止することができる。

【0028】

ここで本発明で言うニジミとは、一定の面積にベタ印字したとき、染料により着色される部分が印字した面積よりも広く（大きく）なることであり、ビーディングとは、ベタ印字部で発生するインク滴同士の凝集による粒状の濃度ムラが現れる現象をいい、ハジキとは、ベタ印字部に着色されない部分が生じることをいう。白濁とは印字された画像が白くもやのかかったように見えることをいう。

【0029】

本発明の被記録媒体は、超配向性アルミナ水和物とバインダーを用いてインク受容層を形成するか、または超配向性アルミナ水和物を繊維状物質に内添して形成される。

【0030】

本発明における被記録媒体中の平行度は30～1000の範囲が好ましい。この範囲内であれば、塗工欠陥や白紙カール、印字後カールが発生しなくなる。さらに好ましい範囲は50～800でインク受容層に打痕が付きにくくなったり、発色性が改善されて二次色などの混色部の色彩が良くなる。ここで平行度は被記録媒体と被記録媒体を粉末化したものについてそれぞれのX線回折を行って、(020)面のピークと他の面のピークを求めて、両者について2つのピークの強度比を求めて強度比の比較を行って求める。標準とするピークは(200)面と(051)面の合成ピーク、(120)面のピークなど十分な強度があって基材のピークに隠れないものであれば制限はない。好ましいピークは前記合成ピークである。

#### 【0031】

さらに別な形態として、本発明の被記録媒体の超配向性アルミナ水和物とバインダーからなる多孔質層の上にさらに別な多孔質層を形成しても良い。この上層としては多孔質層を形成できる材料であればいずれの材料でも用いることが出来る。例えばマグネシア、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、シリカ、シリカアルミナの中から選択して用いることが出来る。この中ではシリカが最も好ましい。シリカを含有する多孔質層を上層として設けた場合はインク受容層表面にすり傷が付きにくくなる上に、インク吸収速度が速くなる。用いるシリカとしては一次粒子が単分散したシリカゾル（コロイダルシリカ）、一次粒子が凝集した二次粒子からなるシリカコロイド粒子、ゲルタイプのシリカ、沈降性タイプのシリカのいずれでも用いることができる。シリカの製造方法は乾式法、湿式法のいずれでも用いることができる。シリカの形状は例えば球状または非球状のもののもいずれも用いることもできる。シリカの粒子径には特に制約はないが、3～200 nmの範囲が好ましい。この範囲内であればインク吸収性と透明性を両立させることができる。また2種類以上のシリカを組み合わせ用いることも出来る。その場合は20 nm以下と40 nm～200 nmの範囲にある無機微粒子の組合せがクラックの発生が防止できる点と透明性が良い点から望ましい。特開平6-183131号公報に記載されているように、粒子径20 nm以下のシリカをバインダーとして用いることもできる。さらにシリカの粒子径は100 nm以下である

と印字後の表面の乱れが発生しない点と印字ドットの真円度が良好になるのにより好ましい。

#### 【0032】

本発明の被記録媒体のインク受容層のBET比表面積、細孔径分布、細孔容積は、窒素吸着脱離方法によって求めることができる。BET比表面積は $70 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲が好ましい。BET比表面積が上記範囲よりも小さい場合には、インク受容層が白濁したり、インク染料の吸着点が不足するために画像の耐水性が不十分になる場合がある。BET比表面積が上記範囲よりも大きい場合には、インク受容層にクラックが発生し易くなる。インク受容層は半径 $5.0 \sim 10.0 \text{ nm}$ にピークを持つ構造が好ましい。この範囲内であれば透明性が良くかつインク吸収性も良くすることができる。さらに好ましい範囲は半径 $5.0 \sim 8.0 \text{ nm}$ の範囲で、印字された画像の解像度が良くなり、黒インクの色味が濃度によらずに一定になる。またインク受容層の全細孔容積は $0.4 \sim 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲であることがインクの種類によらずインク吸収性が早くなるため好ましい。さらに好ましい範囲は $0.4 \sim 0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ で、混色部の色味が良くなる。さらにインク受容層の細孔容積は $8 \text{ cm}^3/\text{m}^2$ 以上であることが好ましい。この範囲以下では特に多色印字を行なった場合にインク受容層からインクが溢れて画像にニジミが発生し易くなる。

#### 【0033】

インク受容層の細孔構造などは、用いるアルミナ水和物で決まるのではなく、バインダーの種類や混合量、塗工液の濃度、粘度、分散状態、塗工装置、塗工ヘッド、塗工量、乾燥風の風量、温度、送風方向などの種々の製造条件によって変化するので、本発明ではインク受容層の特性を得るためには製造条件を最適な範囲に調整する必要がある。

#### 【0034】

本発明で用いるバインダーとしては、水性高分子の中から1種類または2種類以上を自由に選択して用いることができる。例えばポリビニルアルコールまたはその変性体、澱粉またはその変性体、ゼラチンまたはその変性体、カゼインまたはその変性体、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘

導体、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸またはその共重合体、アクリル酸エステル共重合体などの水溶性高分子、SBRラテックスなどの共役ジエン系共重合体ラテックス、官能基変性重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系共重合体ラテックスなどの水分散性高分子などが好ましい。

## 【0035】

アルミナ水和物とバインダーの混合比は、重量比で5:1~20:1の範囲が好ましく、この範囲内では、媒体のインク吸収速度が速く、印字部の光学濃度が高くなる。バインダーの量が上記範囲よりも少ない場合はインク受容層の機械的強度が不足して、ひび割れや粉落ちが発生し易く、上記範囲よりもバインダーが多い場合は細孔容積が小さくなってインク吸収量が低下し易くなる。インクの吸収性と曲げたときのクラックが発生しにくくなる点を考慮すると、上記範囲は7:1~15:1の範囲であることがより好ましい。

## 【0036】

本発明では、アルミナ水和物、バインダーに加えて、必要に応じて顔料分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動性変性剤、界面活性剤、消泡剤、耐水化剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防黴剤を添加することも可能である。耐水化剤としてはハロゲン化第4級アンモニウム塩、第4級アンモニウム塩ポリマーなどの公知の材料の中から自由に選択して用いることができる。

## 【0037】

本発明においてインク受容層を形成するために用いる基材としては、適度のサイジングを施した紙、無サイズ紙、ポリエチレンなどを用いたレジンコート紙などの紙類や熱可塑性フィルムのようなシート状物質であれば使用でき、特に制限はない。熱可塑性フィルムの場合はポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネートなどの透明フィルムや、顔料の充填または微細な発泡による不透明化したシートを用いることもできる。

## 【0038】

アルミナ水和物を含む分散液の分散処理方法としては、一般に分散に用いられ



ている方法の中から選択して用いることができる。用いる方法・装置としてはボールミルやサンドミルなどの摩砕型の分散機よりもホモミキサーや回転羽などの緩やかな攪拌の方が好ましい。

## 【0039】

加えるずり応力としては、分散液の粘度や量、容積によって異なるが、 $0.1 \sim 100.0 \text{ N/m}^2$  ( $1 \sim 1000 \text{ dyne/cm}^2$ ) の範囲が好ましい。上記の範囲内であれば、アルミナ水和物の結晶構造を変化させることなくアルミナ水和物分散液の粘度を下げるができる。更にアルミナ水和物の粒子径を十分に小さくすることができるため、アルミナ水和物、バインダー、基材、繊維状物質それぞれの間に結着点が増える。それゆえ、クラックや粉落ちの発生を抑えることができる。上記範囲の上限を越えた場合、分散液がゲル化したり、アルミナ水和物の結晶構造が変化して無定形になり、上記範囲の下限以下では、分散が不十分で分散液に沈殿物が発生しやすくなったり、被記録媒体中に凝集粒子が残ってヘイズが発生して透明性が低下したり、粒子の脱落やクラックが発生しやすくなる。

## 【0040】

上記範囲の更に好ましい範囲は、 $0.1 \sim 50.0 \text{ N/m}^2$  の範囲であり、この範囲内であれば、アルミナ水和物の細孔容積を減らすことがない上に、アルミナ水和物の凝集粒子を破壊してその微小粒子にできるため、被記録媒体中の巨大な半径の細孔の発生を防止して、曲げたときのはがれやクラックを防止できる上に、被記録媒体中の大粒子によるヘイズを減少させることができる。最も好ましい範囲は、 $0.1 \sim 20.0 \text{ N/m}^2$  の範囲であり、この範囲であると、被記録媒体中のアルミナ水和物とバインダーの混合比を一定にすることができ、粉落ちやクラックを防止できる上に、印字されたドットの光学濃度やドット径を均一にすることができる。

## 【0041】

分散時間は分散液の量や容器の大きさ、分散液の温度などによって異なるが、30時間以下であることが結晶構造の変化を防止する点から好ましく、さらに10時間以下であれば細孔構造を上記範囲に調整することができる。分散処理中は

分散液の温度を冷却または保温などを行なって一定の温度範囲に保っても良い。好ましい温度範囲は分散処理方法、材料、粘度によって異なるが10～100℃である。上記範囲より低いと分散処理が不十分であったり、凝集が発生する。上記範囲より高いとゲル化したり、結晶構造が無定形に変化する。

【0042】

本発明においては、インク受容層を形成する場合のアルミナ水和物分散液の塗工方法としては、一般に用いられているブレードコーター、エアナイフコーター、ロールコーター、ブラッシュコーター、カーテンコーター、バーコーター、グラビアコーター、スプレー装置などを用いることができる。

【0043】

分散液の塗布量は乾燥固形分換算で0.5～60 g/m<sup>2</sup>の範囲であることがインク吸収性が良好になるので好ましく、さらに好ましい範囲は5～45 g/m<sup>2</sup>であり、インク吸収速度が早くなるのと、クラックや粉落ちがなくなる。必要に応じて塗工後にカレンダーロールなどを用いてインク受容層の表面平滑性を良好にすることも可能である。

【0044】

本発明の画像形成方法に使用されるインクは、主として色剤（染料もしくは顔料）、水溶性有機溶剤および水を含むものである。他の形態としては油性溶媒を用いることも可能である。染料としては、例えば直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素などに代表される水溶性染料が好ましく、上記の被記録媒体との組み合わせで定着性、発色性、鮮明性、安定性、耐光性その他の要求される性能を満たす画像を与えるものであればいずれでも良い。顔料としてはカーボンブラックなどが好ましい。顔料と分散剤を併用する方法も自己分散型顔料を用いる方法、マイクロカプセル化する方法も可能である。

【0045】

水溶性染料は、一般に水または水と水溶性有機溶剤からなる溶媒中に溶解して使用するものであり、これらの溶媒成分としては、好ましくは水と水溶性の各種有機溶剤などとの混合物が使用されるが、インク中の水分含有量が、20～90重量%の範囲内となるように調整するのが好ましい。

## 【0046】

上記水溶性有機溶剤としては、例えばメチルアルコールなどの炭素数が1～4のアルキルアルコール類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、アセトンなどのケトンまたはケトンアルコール類、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ポリエチレングリコールなどのポリアルキレングリコール類、エチレングリコールなどのアルキレン基が2～6個の炭素数を含むアルキレングリコール類、グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、などの多価アルコールの低級アルキルエーテル類などが挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコールなどの多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類が好ましい。多価アルコール類は、インク中の水が蒸発し、水溶性染料が析出することに基づくノズルの目詰まり減少を防止するための潤滑剤としての効果が大きいため、特に好ましい。

## 【0047】

インクには可溶化剤を加えることもできる。代表的な可溶化剤は、含窒素複素環式ケトン類であり、その目的とする作用は、水溶性染料の溶媒に対する溶解性を飛躍的に向上させることにある。例えばN-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましく用いられる。さらに特性の改善のために、粘度調整剤、界面活性剤、表面張力調整剤、pH調整剤、比抵抗調整剤などの添加剤を加えて用いることもできる。

## 【0048】

前記被記録媒体に上記インクを付与して画像形成を行う方法は、インクジェット記録方法であり、該記録方法はインクをノズルより効果的に離脱させて、被記録媒体にインクを付与し得る方法であればいかなる方法でも良い。特に特開昭54-59936号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット方式は有効に使用することができる。

## 【0049】

さらに本発明の被記録媒体を用いて電子写真方式、各種印刷で画像形成を行う

ことも可能である。

【0050】

【実施例】

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0051】

本発明で使用した諸物性の測定は下記の要領で行なった。

【0052】

1. 粒子形状 (平均粒子厚み(nm)、平均粒子直径(nm))

アルミナ水和物をイオン交換水に分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作り、この試料を透過型電子顕微鏡 (日立社製、H-500) で観察して平均粒子厚み、平均粒子直径を求めた。

【0053】

2. 結晶子径(nm)

ペーマイトスラリーを100℃、8時間で乾燥させた後、めのう乳鉢で十分に粉碎して粉末試料を調整した。試料台に設置してX線回折 (理学電機社製、RAD-2R) を測定して、(020)面の半値幅を求め、シェラー (Scherrer) の式から求めた。

【0054】

3. ペーマイトスラリーの自己造膜性

100 $\mu$ mの透明PETフィルム (Du Pont、メリネックス705、商品名) の上にペーマイトスラリーを乾燥厚みが10 $\mu$ mとなるようにダイコートした後、100℃で20分乾燥させた。これらの塗工面を目視で評価した。評価基準は下記に示す通り。

◎：塗工欠陥は認められず、きれいな単一膜を形成している。

○：長さ5mm以下のクラックは存在するものの、比較的良好な単一膜を形成している。

△：長さ5mm以上のクラックが発生しているが、単一膜を形成している。

×：クラックは連続的につながっていて、単一膜になっていない。

【0055】

#### 4. 被記録媒体の平行度

作製した被記録媒体及び被記録媒体からインク受容層を分離してめのう乳鉢で十分に粉碎した粉末を試料として用いた。X線回折の(020)面のピーク強度及び(051)と(200)面の合成ピーク強度を測定し、下記式より平行度を求めた。

【0056】

【数2】

粉末の強度比＝粉末の(020)面のピーク強度／粉末の(051)と(200)面の合成ピーク強度

【0057】

【数3】

被記録媒体(シート状)の強度比＝被記録媒体の(020)面のピーク強度／被記録媒体の(051)と(200)面の合成ピーク強度

【0058】

【数4】

平行度＝被記録媒体(インク受容層)の強度比／粉末の強度比

#### 5. 被記録媒体の細孔容積、極大細孔径

被記録媒体を十分加熱・脱気してから窒素吸着脱離法を用いて測定した。

測定装置：カンタクローム社製、オートソープ1

#### 6. インク吸収性

1mmに16本の割合のノズル間隔で、128本のノズルを備えたインクジェットヘッドをY、M、C、Bkの4色分打するインクジェットプリンターを用い、下記組成のインクにより1ドットあたり30ngのインク量でインクジェット記録を行なって、インクの吸収性について評価した。

【0059】

Y、M、C、Bkそれぞれのインクを単色または多色でベタ印字した後の被記録媒体表面のインクの乾燥状態を記録部に指で触れて調べた。単色印字でのインク量を100%(1mm<sup>2</sup>あたり16×16ドット印字)とした。同様に3色の

インクでそれぞれ100%の印字を重ねて行なって下記基準により評価した。

◎：インク量300%でインクが指に付着しない

○：インク量200%でインクが指に付着しない

△：インク量100%でインクが指に付着しない

×：インク量100%でインクが指に付着する

#### 7. 被記録媒体の透明性

作製した被記録媒体の全光透過率をJIS K-7105に従ってヘイズメーター（日本電色社製、NDH-1001DP）で測定した。下記基準により評価した。

◎：75%以上

○：70%以上

△：60%以上

×：60%未満

#### 8. 被記録媒体の印字後カール

作製した被記録媒体を297×210mmに加工し、余白として上下左右20mm残して、インク吸収性の場合と同じ方法で300%のべた印字を行った。平らな台の上にインク受容層が上を向くように静置してハイトゲージで反り量を測定した。評価基準は下記に示す通り。

◎：反りが0.2mm以下

○：反りが1mm以下

△：反りが5mm以下

×：反りが5mmより大きい

#### 9. 被記録媒体の塗工欠陥

作製した被記録媒体の塗工欠陥を目視で評価した評価基準は下記に示す通り。

◎：塗工欠陥は認められない。

○：長さ1mm以下のクラックが、297×210mmあたり5個以下

△：長さ1mm以下のクラックが、297×210mmあたり20個以下

×：長さ1mmより大きいクラックが発生している。

【0060】

#### 10. 被記録媒体の印字前カール（白紙カール）

作製した被記録媒体を  $297 \times 210$  mm に加工し、温度  $5^{\circ}\text{C}$ 、 $10\% \text{RH}$  の環境下で、平らな台の上にインク受容層が下に向くように静置してハイトゲージで反り量を測定した。評価基準は下記に示す通り。

- ◎：反りが  $0.1$  mm 以下
- ：反りが  $0.5$  mm 以下
- △：反りが  $1$  mm 以下
- ×：反りが  $1$  mm より大きい

#### 11. 打撃痕

作製した被記録媒体をインク受容層面を上にしてガラス板上に密着させ、一端が丸みを帯びた鉛筆（uni シリーズ、三菱鉛筆製）の丸みを帯びた方を下向きにして、被記録媒体上  $20$  cm の高さから落下させた。その際の打撃痕を目視により下記基準で評価した。

- ◎：打撃痕は認められない。
- ：直径  $1$  mm 以下の打撃痕が認められる。
- △：直径  $2$  mm 以下の打撃痕が認められる。
- ×：直径  $2$  mm より大きい打撃痕が認められる。

【0061】

#### 12. 折り曲げ試験

作製した被記録媒体をインク受容層側を外側にして、直径  $10$  mm の円柱に密着させて  $180^{\circ}$  折り曲げた。その時のインク受容層のようすを目視で下記基準により評価した。

- ◎：変化は認められない。
- ：折り曲線に平行な  $3$  mm 以下の亀裂が認められる。
- △：折り曲線に平行な  $3$  mm 以上の亀裂が認められるが、基材（PET）からのインク受容層の剥離は認められない。
- ×：折り曲線に平行な亀裂に伴う基材（PET）からのインク受容層の剥離が認められる。

【0062】

## (実施例 1)

米国特許明細書第 4 2 4 2 2 7 1 号に記載された方法でアルミニウム sec-ブトキシドを製造した。上記アルミニウム sec-ブトキシド濃度 75 重量%の sec-ブチルアルコールの混合液を攪拌装置付き容器中において、速度勾配  $5000\text{ cm}^{-1}$  で水 30 重量%を含有する sec-ブチルアルコールの混合液により  $85^{\circ}\text{C}$  で加水分解してアルミナスラリーを得た。このアルミナスラリーを電磁攪拌式オートクレープ中、 $125^{\circ}\text{C}$ 、3 時間エージングした後、直ちに固形分濃度 20 重量%となる量の水を加え冷却した。更に 3.8%の硝酸水溶液により pH 調整して擬ベーマイトスラリーを得た。得られた擬ベーマイトスラリーの物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を表 1 に示す。

## 【0063】

次にポリビニルアルコール（日本合成化学工業（株）社製、ゴーセノール GH 23、商品名）をイオン交換水に溶解・分散して 10 重量%の溶液を得た。このポリビニルアルコール溶液と上記の操作で得られた擬ベーマイトスラリーとを、ポリビニルアルコール固形分とアルミナ水和物固形分が重量混合比で 1 : 15 になる量をそれぞれ計量して、ホモミキサー（特殊機化）で  $8000$  回転/分で、30 分間攪拌して混合分散液を得た。前記混合分散液を厚み  $100\text{ }\mu\text{m}$  の透明 PET フィルム（東レ社製、ルミラー、商品名）の上にダイコートした。分散液が塗布された PET フィルムをオープン（ヤマト科学社製）に入れて、温度  $100^{\circ}\text{C}$  で 30 分間加熱・乾燥して厚さ  $39\text{ }\mu\text{m}$  のインク受容層が形成された被記録媒体を得た。インク受容層の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その測定結果を表 1 に示す。

## 【0064】

## (実施例 2～7)

実施例 1 の加水分解時の温度、加水分解時の攪拌速度（速度勾配）、エージング時の温度・時間及び希釈用イオン交換水による急冷操作の有無（急冷を行わない場合はエージング後室温まで放冷したのち希釈）を表 1 の様に変えた以外は実施例 1 と同様にして擬ベーマイトスラリーを得た。得られた擬ベーマイトスラリーの物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を表 1 に示す。これら擬



ベーマイトスラリーを用いて実施例1と同様にインク受容層が形成された被記録媒体を得た。インク受容層の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その測定結果を表1に示す

(実施例8、9)

実施例1のアルミナスラリーに形状抑制剤として $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ を、アルミナスラリーの固形分と $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ が重量比で10:0.05となるように添加し、エージング時間を表1の様に变えた以外は実施例1と同様にして擬ベーマイトスラリーを得た。得られた擬ベーマイトスラリーの物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を表1に示す。また、擬ベーマイトスラリーを用いて実施例1と同様にインク受容層が形成された被記録媒体を得た。インク受容層の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その測定結果を表1に示す。

【0065】

(比較例1.2)

実施例1の加水分解時の攪拌速度(速度勾配)、エージング時の温度・時間及び希釈用イオン交換水による急冷操作の有無(急冷を行わない場合はエージング後室温まで放冷したのち希釈)を表1の様に变えた以外は実施例1と同様にして擬ベーマイトスラリーを得た。得られた擬ベーマイトスラリーの物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を表1に示す。これら擬ベーマイトスラリーを用いて実施例1と同様にインク受容層が形成された被記録媒体を得た。インク受容層の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その測定結果を表1に示す

(比較例3)

実施例1のアルミナスラリーに形状抑制剤として $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ を、アルミナスラリーの固形分と $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ が重量比で10:0.05となるように添加した以外は実施例8と同様にして擬ベーマイトスラリーを得た。得られた擬ベーマイトスラリーの物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を表1に示す。また、擬ベーマイトスラリーを用いて実施例1と同様にインク受容層が形成された被記録媒体を得た。インク受容層の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その測定結果を表1に示す。

【0066】

(比較例 4)

実施例 1 の加水分解に用いる水 30 重量%のsec-ブチルアルコールの混合液をイオン交換水に変えた以外は実施例 1 と同様にして擬ペーマイトスラリーを得た。得られた擬ペーマイトスラリーの物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その結果を表 1 に示す。また、この擬ペーマイトスラリーを用いて実施例 1 と同様にインク受容層が形成された被記録媒体を得た。インク受容層の物性値をそれぞれ上記の方法で測定した。その測定結果を表 1 に示す。

【0067】

【表 1】

表 1 (その 1)

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
(合成条件)								
加水分解温度(℃)	85	85	85	85	85	90	80	85
速度勾配 (cm <sup>-1</sup> )	5000	5000	1000	5000	5000	5000	5000	5000
エージング温度(℃)	125	60	60	125	135	125	125	125
エージング時間*)	3h	5day	24h	5h	6h	2h	1h	3h
急冷	有り	なし	なし	有り	有り	有り	有り	有り
(スラリー物性)								
平均粒子厚み(nm)	4.5	5	2	5	6	4.2	3	4.2
結晶子径 (nm)	5.5	5.2	2	6.4	8	5.2	5	5.6
平均粒子直径(nm)	21.1	20.3	16.5	22.5	23.2	28	19.5	22.8
自己造膜性	◎	○	△	◎	○	◎	◎	◎

\*) h : 時間、day : 日

【0068】

【表2】

表1（その2）

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
（被記録媒体物性）								
平行度	500	100	30	450	50	700	850	800
細孔容積（cc/g）	0.51	0.52	0.34	0.6	0.7	0.4	0.36	0.53
極大細孔径（nm）	6.7	6.8	4.2	8.5	10	4.9	4.6	6.9
インク吸収性	◎	◎	△	◎	◎	○	○	◎
透明性	○	○	◎	○	△	◎	◎	◎
印字後カール	◎	○	△	◎	○	◎	◎	◎
塗工欠陥（クラック）	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎
白紙カール	○	○	○	○	○	○	○	○
打撃痕	◎	○	△	◎	△	◎	◎	◎
折り曲げ試験	◎	○	△	◎	△	◎	◎	◎

【0069】

【表3】

表1（その3）

	実施例	比較例			
	9	1	2	3	4
（合成条件）					

加水分解温度(℃)	85	85	85	85	85
速度勾配 (cm <sup>-1</sup> )	5000	1000	5000	5000	5000
エージング温度(℃)	125	60	125	125	125
エージング時間*)	1h	5day	3h	0.5h	3h
急冷	有り	なし	なし	有り	有り
(スラリー物性)					
平均粒子厚み(nm)	2	5.2	5.4	1.9	7
結晶子径 (nm)	5	5.2	5.2	4.2	6.9
平均粒子直径(nm)	19.4	20.9	23.2	19.5	29.2
自己造膜性	◎	×	×	◎	×

\*) h : 時間、d a y : 日

【0070】

【表4】

表1 (その4)

	実施例	比較例			
	9	1	2	3	4
(被記録媒体物性)					
平行度	1000	20	7	1500	5
細孔容積 (cc/g)	0.35	0.45	0.45	0.35	0.6
極大細孔径 (nm)	4.5	6	5.8	4.5	8.5
インク吸収性	○	○	○	△	◎
透明性	◎	○	○	◎	○
印字後カール	◎	×	×	◎	×
塗工欠陥(クラック)	◎	×	×	◎	×

白紙カール	△	○	○	×	○
打撃痕	◎	×	×	◎	×
折り曲げ試験	◎	×	×	◎	×

(実施例10)

ポリビニルアルコール (GH-23、商品名、日本合成化学社製) の固形分濃度10重量%の水分散液とコロイダルシリカ (スノーテックスOL、商品名、日産化学社製) を固形分混合比で1:3の割合になるように混合し、ホモミキサー (特殊機化社製) を用いて2000回転/分で5分間攪拌した。この混合分散液を実施例1のインク受容層が形成された被記録媒体の上に塗布・乾燥して厚さ10 $\mu$ mの多孔質シリカ層を形成した。実施例1~9と同じ評価を行ったところ透明性、白紙カール、印字後カールなどは変化がなかった。さらにタック、すり傷の発生がなかった。

【0071】

(実施例11)

コロイダルシリカ (スノーテックス-YL、商品名、日産化学社製) と、バインダーとしての超微粒子コロイダルシリカ (スノーテックス-UP、商品名、日産化学社製) を固形分混合比1:1で混合して実施例1と同じ方法で分散処理を行って分散液を得た。この分散液を実施例10と同じ方法で実施例1の被記録媒体の上に塗布・乾燥を行って厚さ10 $\mu$ mのシリカ層を形成した。実施例1、10と同じ評価をおこなったところ実施例10と同じ結果が得られた。

【0072】

(実施例12)

ゲルタイプのシリカ (P-78A、商品名、水澤化学社製) をイオン交換水に分散して固形分濃度10重量%の分散液を得た。この分散液と実施例1と同じポリビニルアルコール分散液を固形分混合比3:1で混合し、実施例1と同じ方法で分散処理を行って混合分散液を得た。この分散液を実施例10と同じ方法で実施例1の被記録媒体の上に塗布・乾燥を行って厚さ10 $\mu$ mのシリカ層を形成した。実施例1、10と同じ評価をおこなったところ実施例10と同じ結果が得ら

れた。

【0073】

【発明の効果】

本発明は、以下に示す顕著な効果を有する。

1. 本発明の超配向性アルミナ水和物はペーマイト構造のため、印字画像の解像度、発色性、色彩性が優れている上に透明性が良くすることができる。
2. 本発明の超配向性アルミナ水和物は自己造膜性を持っているため、被記録媒体の白紙カール、印字後カールや環境カールが小さくすることができる。また、インク受容層の塗工欠陥を防止することが出来る。さらに塗工液がセットするために塗工スピードを上げることが出来、生産性を良くすることができる。
3. 打痕や折り曲げによるクラック、粉落ちが発生しにくくなる。またインク受容層に傷が付いた場合でも傷周辺部が剥がれにくくなる。

・ 【書類名】 要約書

・ 【要約】

・ 【課題】 インクの選択幅が広く、印字部の光学濃度が高く、透明性が良好で、クラック、粉落ちやカールの少ない被記録媒体、その製造方法及びこれを用いた画像形成方法を提供すること。

・ 【解決手段】 基材上に、平行度が30～1000であり、ベーマイト構造を有するアルミナ水和物とバインダーを含む多孔質インク受容層を形成して被記録媒体とする。

・ 【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
 【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100070219

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
 8階 若林国際特許事務所

【氏名又は名称】 若林 忠

【選任した代理人】

【識別番号】 100100893

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
 8階

【氏名又は名称】 渡辺 勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
 8階

【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
 8階

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【住所又は居所】 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル  
 8階 若林国際特許事務所

【氏名又は名称】 伊藤 克博



特平10-271637

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社